

(1)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-279440

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 09 D	4/00	C 09 D 4/00
B 41 M	7/02	B 41 M 7/02
C 09 D	5/00	C 09 D 5/00
	7/12	7/12
		C
		A
		Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-81868	(71)出願人 000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22)出願日	平成10年(1998)3月27日	(71)出願人 000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
		(72)発明者 高橋 勝 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72)発明者 板倉 基孝 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物および印刷物

(57)【要約】

【課題】撥水性と耐光性に優れたオーバープリントニス組成物を提供する。

【解決手段】活性エネルギー線硬化型オーバープリントニスにフッ素樹脂粒子と紫外線吸収剤とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性エネルギー線硬化型オーバープリントニスにフッ素樹脂粒子と紫外線吸収剤とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物。

【請求項2】 前記フッ素樹脂粒子が、該オーバープリントニス組成物の固形分を基準として、10ないし100重量%の割合で含有され、前記紫外線吸収剤が、該オーバープリントニス組成物の固形分を基準として、1重量%以上含有されていることを特徴とする請求項1記載のオーバープリントニス組成物。

【請求項3】 前記フッ素樹脂粒子の体積平均粒径が、0.1ないし10μmであることを特徴とする請求項1または2記載のオーバープリントニス組成物。

【請求項4】 基材シートと、該基材シートの一部に設けられ、概念駆動型の認知が可能な情報を構成する印刷インキ皮膜と、該印刷インキ皮膜を含む印刷面を被覆して設けられた透明オーバープリント層とを備え、該透明オーバープリント層が、請求項1ないし3のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物で構成されていることを特徴とする印刷物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性線エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物および印刷物に係り、特には、撥水性と耐光性に優れた活性線エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物およびこのオーバープリントニス組成物から構成されたオーバープリント層を有する印刷物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、印刷物の光沢を向上させ、また印刷物の皮膜を保護するために、印刷面をオーバープリントニス（以下、「OPニス」ということもある。）で被覆することが行われている。特に紫外線や電子線等の活性エネルギー線硬化型OPニスは、その皮膜強度が優れること等から、印刷インキ各色（黄、紅、藍、墨等）を印刷した後等に多用されている。しかしながら、従来の活性エネルギー線硬化型OPニスは、その表面にコーヒー、ソース、アルコール類等の飲料物がこぼれたりすると、表面に汚れが付着した跡が残ったり、印刷物にべた付きが残ったりする等耐汚染性が不十分なことがある。また、ポスター等におけるように、屋外環境下に長期間置かれ、また風雨にさらされると、撥水性や耐光性が不十分なため、印刷物の皮膜が侵されることがある。さらに、通常の印刷物は衝撃や、引っ掻き傷に対する耐摩擦性も必ずしも十分ではない。

【0003】従来、これらの諸性能は透明なフィルムを印刷物に貼ることによって得ることが可能であった。しかしながら、近年OPニスを用い、印刷によって安価にこれらの諸性能を満足させたいとの要求が強まってきて

いる。その対策として、OPニスにポリエチレンワックスやシリコン系の添加剤を添加することが行われているが、OPニスの性能に対する市場の要求は年々高くなり、必ずしも十分な性能を有しているとはい難いのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、撥水性と耐光性に優れた活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物およびこれにより被覆された印刷物を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、本発明によれば、活性エネルギー線硬化型オーバープリントニスにフッ素樹脂粒子と紫外線吸収剤とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物が提供される。

【0006】本発明において、フッ素樹脂粒子は、オーバープリントニス組成物の固形分を基準として、10ないし100重量%の割合で含有され、紫外線吸収剤は、オーバープリントニス組成物の固形分を基準として、1重量%以上含有されていることが好ましい。

【0007】また、本発明において、フッ素樹脂粒子の体積平均粒径は、0.1ないし10μmであることが好ましい。さらに、本発明によれば、基材シートと、基材シートの一部に設けられ、概念駆動型の認知が可能な情報を構成する印刷インキ皮膜と、印刷インキ皮膜を含む印刷面を被覆して設けられた透明オーバープリント層とを備え、この透明オーバープリント層が、本発明の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物から構成されていることを特徴とする印刷物が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の活性エネルギー線硬化型OPニス組成物は、活性エネルギー線硬化型OPニスにフッ素樹脂粒子と紫外線吸収剤とを含有することを特徴とする。本発明の活性エネルギー線硬化型OPニス組成物において、活性エネルギー線硬化型OPニスは、紫外線あるいは電子線等の活性エネルギー線によって硬化し得るものであり、通常使用されているオフセット印刷用活性エネルギー線硬化型OPニス、シルクスクリーン印刷用活性エネルギー線硬化型OPニス、凸版印刷用等活性エネルギー線硬化型OPニス等を用いることができる。このような活性エネルギー線硬化型OPニスは、基本的に、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマーからなる活性エネルギー線硬化性樹脂成分を含有し、必要に応じて、光硬化開始剤、樹脂、増感剤、体质顔料、その他の各種添加剤を含んでいてよい。エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマーからなる活性エネルギー線硬化性樹脂成分の例を挙げると、（メタ）アクリル酸エステル、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレン

グリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトルトリ(テトラ)(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルペンタ(ヘキサ)(メタ)アクリレート等の多価アルコールの(メタ)アクリレートである。これら2種以上の混合物も使用できる。エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマーは、OPニス組成物の固形分として5~100重量%の割合で用いることが好ましい。

【0009】本発明に使用され得る光硬化開始剤としては、一般的に市販される光硬化開始剤を使用することができる。そのような光硬化開始剤の例を挙げると、例えば、イルガキュアー651、イルガキュアー184、ダロキュアー1173、イルガキュアー907、イルガキュアー369(以上チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)；カヤキュアーDET-X、カヤキュアーITX(以上日本化薬社製)；ベンゾフェノン、アセトフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル等であり、これらを単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。また、光硬化開始剤とともに、増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の脂肪族アミン、芳香族アミンを併用してもよい。光硬化開始剤、増感剤は、活性エネルギー線硬化型OPニス中に1~20重量%の割合で使用することができる。

【0010】本発明のOPニス組成物に配合され得る樹脂は、OPニス皮膜強度の向上、基材シートへの当該ニスの固着性の向上等の目的で必要に応じて使用されるものである。そのような樹脂としては、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、石油樹脂を用いることができ、さらには、(メタ)アクリル酸で変成された樹脂を用いることもできる。(メタ)アクリル酸変成樹脂としては、一分子内に(メタ)アクリロイル基を有するウレタン系(メタ)アクリレート、エポキシ系(メタ)アクリレート、ポリオール系(メタ)アクリレート等を例示することができる。これら樹脂は、OPニス組成物中に、0~90重量%の割合で使用することができる。

【0011】また、必要に応じ、各種添加剤も本発明の効果を損なわない範囲で用いることができる。そのような添加剤としては、例えば、対摩擦性向上剤、酸化防止剤、裏移り防止剤、防腐剤、さらには、製造時または貯蔵時のOPニスのゲル化を防止するためのハイドロキノン等の熱重合禁止剤が含まれる。

【0012】さて、本発明の活性エネルギー線硬化型OPニス組成物において、フッ素樹脂は、撥水性を付与するものとして作用し、耐摩耗性をも付与し得る。フッ素

樹脂は、粒子の形態で本発明のOPニス組成物に含まれられている。本発明に使用されるフッ素樹脂としては、OPニスの溶剤に溶解せず、粒子として均一に分散し得るもののが望ましい。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(以下、「PTFE」と略すことがある。)、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、エチレン-フルオロエチレン共重合樹脂、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂、ポリパーカルオロアルコキシ樹脂等を使用することができる。中でも、PTFEが特に好ましい。

【0013】本発明において、フッ素樹脂粒子の粒径は、当該分野でよく知られているレーザー回折法、コールターカウンター法等により得られる体積平均粒径で表される。本発明において、フッ素樹脂粒子は、体積平均粒径が0.1ないし10μmであることが好ましい。フッ素樹脂粒子は、これらの粒径範囲で特に優れた撥水性を示す。フッ素樹脂粒子の体積平均粒径は、2~5μmであることがより好ましい。フッ素樹脂粒子の体積平均粒径が2μm以上であれば、フッ素樹脂粒子がOPニス皮膜の中に埋没することなくOPニス皮膜上へ突出し、耐摩擦性をより向上させるものとなり、他方、体積平均粒径が5μm以下である場合は、フッ素樹脂粒子のOPニスへの分散性がより高く、流動性も一層向上し、フッ素樹脂粒子が印刷機の版やプランケットへ堆積することがほとんどなくなる。使用する全フッ素樹脂粒子の45重量%以上の粒子が2~4μmの体積平均粒径を有することが特に好ましい。

【0014】また、フッ素樹脂粒子は、全OPニス組成物の固形分(フッ素樹脂粒子(および紫外線吸収剤)を除く。本明細書において同じ。)を基準として10~100重量%の割合でOPニス組成物に配合される。フッ素樹脂粒子の含有量が固形分に対して10重量%より少ないと、撥水性、耐汚染性、耐摩擦性が十分に得られず、他方フッ素樹脂粒子の含有量が固形分に対して100重量%より多いと、耐バイリング性、レバリング性が不十分となり、また光沢も劣化しやすくなる。フッ素樹脂粒子は、上記固形分に対して20~120重量%の割合でOPニス組成物に添加されることがさらに好ましい。

【0015】本発明において、OPニス組成物の上記固形分は、本発明のOPニス組成物に含まれ、活性エネルギー線の照射により硬化する成分および場合により配合される樹脂から構成される常温(20℃)で固体の成分で、溶媒成分や以後詳述する紫外線吸収剤を除くものである。他の成分の量を規定するとき、固形分にはフッ素樹脂粒子も除外する。

【0016】本発明のOPニス組成物に配合される紫外線吸収剤は、OPニス組成物に耐光性を付与するものであり、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤を好ましく

使用することができる。そのようなベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例を挙げると、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-t-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピネートとポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体等である。これら紫外線吸収剤は、いずれも市販されている。

【0017】紫外線吸収剤は、オーバープリントニス組成物の固形分を基準として、1重量%以上、好ましくは1~100重量%の割合で添加する。紫外線吸収剤の添加量が1重量%未満であると、十分な耐光性が得られないおそれがある。紫外線吸収剤は、20重量%以下の割合で添加することがさらに好ましい。

【0018】本発明のOPニス組成物は、基材シートの一部に設けられ、概念駆動型の認知が可能な情報を構成する印刷インキ皮膜を含む印刷面を被覆して設けられる。本発明のOPニス組成物は、オフセット印刷方式、グラビア印刷方式もしくはシルクスクリーン方式等で塗工することができる。塗工されたOPニス組成物は、乾燥後実質的に無色透明の皮膜を形成する。

【0019】本発明のOPニスにより被覆される印刷物は、上にも述べたように、概念駆動型の認知が可能な情報を構成する印刷インキ皮膜が基材シートの少なくとも一部に形成されているものである。

【0020】基材シートとしては、シート状で、印刷インキ受容性を有するものであれば任意のシートが利用できるが、中でも、パルプを主成分とする紙、合成樹脂を主成分とするプラスチックフィルム、あるいは合成樹脂を主成分としてその印刷インキ受容性を改善させた合成紙等が好ましく利用できる。

【0021】パルプを主成分とする紙としては、例えば、更紙、中質紙、上質紙等が利用できる。合成紙としては、例えば、無孔質のプラスチックフィルムの片面または両面に印刷インキ受容性の塗料を塗布しその塗布膜を形成して、印刷インキ受容性を改善させたものが利用できる。このようなプラスチックフィルムとしては、例えば、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチルフィルム等が例示でき、また印刷インキ受容性塗料としては、マット

ト剤を含有するものが使用できる。マット剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が使用できる。

【0022】さらに、合成紙として、プラスチックフィルムを発泡させて微細な孔を多数設け、この微細孔によって印刷インキ受容性を改善させたもの、溶剤溶解性の微粉末を混合して製膜したプラスチックフィルムから微粉末を溶剤により溶解除去し、こうして除去された微粉末存在部位を微細な孔として、この微細孔によって印刷インキ受容性を改善させたもの、あるいは微粉末を混合して製膜したプラスチックフィルムを延伸し、この延伸によって微粉末とプラスチックとの間に微細な亀裂を生じせしめ、この微細な亀裂によって印刷インキ受容性を改善させたもの等が適用できる。

【0023】なお、粘土質の材料を合成樹脂バインダー中に分散させた塗被層を表面に備える基材シートも使用することができる。このような粘土質の材料としては、タルク、クレー、カオリン等が例示でき、合成樹脂バインダーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の各種合成樹脂が利用できる。なお、合成樹脂バインダーとしてポリオレフィンを利用する場合には、塗被層表面のポリオレフィンに酸化処理を施して、本発明のOPニスとの密着性を増大させることが望ましい。酸化処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、オゾン処理等が利用できる。なお、上記塗被層は、その表面が平坦に構成されていることが望ましい。

【0024】このような塗被層は、オーバープリント層が形成される面側に設けられていればよく、必ずしも基材シートの両面に設けられている必要はない。基材シート上に形成される印刷インキ皮膜としては、周知の印刷技術に係るものが適用できる。例えば、シルクスクリーン印刷による印刷インキ皮膜、オフセット印刷による印刷インキ皮膜、凸版印刷による印刷インキ皮膜、グラビア印刷による印刷インキ皮膜、グラビアオフセット印刷による印刷インキ皮膜等であり、一色に限らず、多色の印刷インキで刷り重ねられた多層構造の印刷インキ皮膜であってよい。

【0025】このような印刷インキ皮膜は、基材シート全面に設けられる必要はなく、その一部に、概念駆動型の認知が可能な可視情報を構成する形状に設けられればよい。ここで、概念駆動型の認知が可能な可視情報とは、可視情報観察者の持つ既存の知識に基づいて上記情報が認知されるもので、もっぱら刺激駆動型の知覚に頼る可視情報(例えば、木目模様等の装飾模様等)と異なり、その印刷インキ皮膜の形状が意味を有し、この意味を認知することができるものをいい、主に、文字、記号(例えば、電話や郵便を意味する記号、天気図において使用される晴天や雨天を意味する記号、著作権や商標権

を示す記号、地図において使用される鉄道の記号や等高線、芸能人等著名人の写真等)、あるいは建築物の間取り図に用いられる各種の符号や線等であり、通常、上記印刷物の価値を化体する。

【0026】本発明のOPニス組成物は、上記印刷方式により、印刷インキ皮膜を含む印刷面を被覆するように適用される。通常、OPニス層の厚さは、印刷方法によっても異なるが、0.5ないし1.5μm程度である。

【0027】なお、本発明において、フッ素樹脂粒子の代わりに、ポリオレフィン粒子またはシリカ粒子を用いてよい。ポリオレフィン粒子としては、低密度ポリエチレン粒子、高密度ポリエチレン粒子、中密度ポリエチレン粒子、ポリプロピレン粒子、ポリブテン粒子、ポリペンテン粒子、あるいはそれらの共重合体から構成される粒子を用いることができ、また実害のない範囲でオレフィン以外の微量のモノマーをオレフィンモノマーに対して共重合させた共重合体粒子を用いることもできる。これらの中でも、ポリエチレン粒子が好ましい。平均体積粒径は、1～30μmが好適である。またシリカ粒子は、平均体積粒子が1～40μmであるものが好適である。

【0028】

【実施例】次に実施例により本発明を説明する。なお、以下の例中、「部」および「%」は、重量基準である。

実施例1～9、比較例1～5

昭和高分子(株)製エポキシアクリレート樹脂SP15
19X2(30.0部)、日本化薬(株)製アクリルオ
リゴマーDPHA(30.0部)、日本化薬(株)製ア*

*クリルオリゴマーDPCA60(13.9部)、日本化薬(株)製アクリルオリゴマーR-604(20.0部)、チバ・スペシャルティーケミカルズ社製光硬化開始剤イルガキュア-18(6.0部)および熱重合禁止剤としてのヒドロキノン(0.1部)を十分に混合して紫外線硬化型OPニスを調製した。この紫外線硬化型OPニスに、フッ素樹脂粒子として体積平均粒径3.9μmのPTFE粒子((株)セイシン企業製FTワックスFT-301)と紫外線吸収剤として2-(3,5-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールを下記表1に示す比率で混合して、本発明の紫外線硬化型OPニス組成物を調製した。

【0029】色インキとして紫外線硬化型黄インキ(C.I.ピグメントNo.12を12%含有)を文字状に下刷りしたコート紙に各OPニス組成物を塗布し、耐光性試験により、下刷り黄色インキが80%退色した時間で耐光性を評価した。

【0030】また、各OPニス0.3ccを展色機(R1テスター)にてコート紙に印刷し常温で24時間放置後撥水性試験を以下のようにして行った。市販のコーヒーを印刷物に1滴垂らし、1分間後、布で拭き取った時の印刷物のべと付き度合いを以下の5段階基準で評価した。

【0031】5：優れる；4：良好；3：普通；2：やや劣る；1：劣る。結果を表1に併記する。

【0032】

【表1】

例	紫外線吸収剤 添加量(%)	PTFE粒子添 加量(%)	耐光性 (時間)	撥水性
対照	OPニスなし		13	
実施例1	1	15	18	
実施例2	5	15	19	
実施例3	20	15	20	
実施例4	1	20	18	
実施例5	5	20	21	
実施例6	20	20	23	
実施例7	1	30	18	
実施例8	5	30	22	
実施例9	10	30	24	
比較例1	0	0	16	
比較例2	0	20	17	
比較例3	1	0	17	
比較例4	5	0	18	
比較例5	20	0	19	

【0033】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、撥水性と耐光性に優れた活性エネルギー線硬化型OPニ

スオーバープリントニス組成物および印刷物が提供される。

【手続補正書】

【提出日】平成10年7月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物および印刷物に係り、特に、撥水性と耐光性に優れた活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物およびこのオーバープリントニス組成物から構成されたオーバープリント層を有する印刷物に関する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】

【実施例】次に実施例により本発明を説明する。なお、以下の例中、「部」および「%」は、重量基準である。実施例1～9、比較例1～5

昭和高分子（株）製エポキシアクリレート樹脂S P 15
19 X 2 (30.0部)、日本化薬（株）製アクリルオ*

*リゴマー-D P H A (30.0部)、日本化薬（株）製アクリルオリゴマー-D P C A 60 (13.9部)、日本化薬（株）製アクリルオリゴマー-R-604 (20.0部)、チバ・スペシャルティーケミカルズ社製光硬化開始剤イルガキュアー184 (6.0部)および熱重合禁止剤としてのヒドロキノン (0.1部)を十分に混合して紫外線硬化型O Pニスを調製した。この紫外線硬化型O Pニスに、フッ素樹脂粒子として体積平均粒径3.9 μ mのP T F E粒子（（株）セイシン企業製F T ワックスF T-301）と紫外線吸収剤として2-(3,5-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールを下記表1に示す比率で混合して、本発明の紫外線硬化型O Pニス組成物を調製した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】色インキとして紫外線硬化型黄インキ（C. I. ピグメントN o. 12を12%含有）を文字状に下刷りしたコート紙に各O Pニス組成物を塗布し、耐光性試験により、下刷り黄色インキが80%まで退色した時間で耐光性を評価した。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.6

識別記号

C O 9 D 127/12

F I

C O 9 D 127/12

(72) 発明者 長谷川 秀樹

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内